



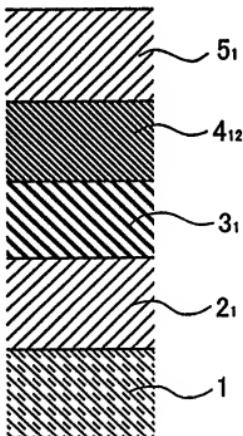
(51) 国際特許分類 B32B 9/04, 15/04, 7/02		A1	(11) 国際公開番号 WO00/40402
			(43) 国際公開日 2000年7月13日(13.07.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/07344			(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
(22) 国際出願日 1999年12月27日(27.12.99)			添付公開書類 国際調査報告書
(30) 優先権データ 特願平10/374186 1998年12月28日(28.12.98) JP			
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED)[JP/JP] 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo, (JP)			
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 橘ゆう子(TACHIBANA, Yuko)[JP/JP] 大崎 寿(OHSAKI, Hisashi)[JP/JP] 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa, (JP)			
(74) 代理人 弁理士 小川利春, 外(OGAWA, Toshiharu et al.) 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 島本鋼業ビル Tokyo, (JP)			

(54) Title: LAYERED PRODUCT

(54) 発明の名称 積層体およびその製造方法

(57) Abstract

A layered product improved in visible light transmittance and abrasion resistance, comprising a titanium oxide layer, metal layer and titanium oxide layer laminated alternately in this order on a substrate in $(2n + 1)$ layers (n , positive integer), wherein an intermediate layer having a refractive index at a wavelength of 550 nm of less than 2.4 is interposed between at least one of the gaps between the titanium oxide and metal layers.



基体上に、チタン酸化物層と、金属層と、チタン酸化物層とが、この順に交互に $2n+1$ (n は正の整数) 層積層され、チタン酸化物層と金属層との層間の少なくとも 1 つに波長 550 nm での屈折率が 2.4 未満の中間層が介設された、可視光透過率、耐擦傷性が改善された積層体。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スダニン
AM アルゼンチン	EE エストニア	LI リトアニア	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロ伐キア
BB ボリビア・ヘルツェゴビナ	GD グレナダ	LT リトニア	SL シエラ・レオネ
BB ボリバドス	GE グルジア	LU ルーマニア	SV スリナマ
BE ベルギー	GH ガーナ	LV ラトヴィア	SZ スワジ兰ド
BF ブルギナ・ファソ	GM ガンビア	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GR ギリシャ	MD モルドバ	TG トーゴー
BR ブラジル	GR ギリシャ	MG モーゼambique	TM ダンキスタン
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサオ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TT テリニダード・トバゴ
CF 中央アフリカ	HT ハイチ	MR モンゴル	TZ タンザニア
CH チェコ	ID インドネシア	MR モルタリア	UA ウクライナ
CO スイス	IE アイルランド	MW モラウイ	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	US 美国
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	UZ ウズベキスタン
CR 中米	IS アイスランド	NC ニカラグア	VN ベトナム
CU キューバ	IT イタリア	NL オランダ	YU ヨーロッパ
CY キプロス	JP 日本	NO ノルウェー	ZA 南アフリカ共和国
CZ チェコ	KE ケニア	NZ ニュージーランド	ZW ジンバブエ
DE ドイツ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DK ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK ドイツマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明細書

積層体およびその製造方法

技術分野

本発明は、チタン酸化物層を有する積層体およびその製造方法に関する。

背景技術

ガラス等の透明基体上に、金属層を積層した積層体（以下、「含金属積層体」という）は、熱線の放射を抑制して冷暖房の負荷を軽減する等の目的のため、建築物や自動車等の窓ガラスなどに広く利用されている。また、含金属積層体は、プラズマディスプレイ等の各種装置から放射される電磁波の漏洩を抑制するシールド材としても利用されている。

含金属積層体が窓ガラス等に適用される場合、熱線の放射を少なくするとともに、高い可視光透過率が要求され、同時に、低い可視光反射率と好ましい反射色調が要求される。

また、含金属積層体を電磁波シールド材として利用する場合、高い導電性とともに、可能な限り高い可視光透過率と低い可視光反射率、さらに好ましい反射色調が要求される。

含金属積層体において、低い可視光反射率と好ましい反射色調を得るために、可視光領域において、低反射率を示す波長帯域が広いことが要求される。

また、低放射性と導電性を有するとともに、高い可視光透過率を得るために、誘電体層と金属層を交互に積層した膜構成の積層体が好適であることが公知である。

低い熱線放射率（すなわち高い導電性）だけならば、金属層を厚くすることにより得ることができる。しかし、可視光透過率の減少、可視光反射率の増加を招く。

また、可視光領域において低反射率が得られる波長帯域が狭くなるため、好ましい反射色調を損なうことになる。

誘電体層として、チタン酸化物等の屈折率の高い材料を用いた場合、チタン酸化物より屈折率の低い材料を用いた場合に比べて、金属層を厚くすることにより生じる現象（上記の反射色調を損なうという好ましくない現象）を改善できることが一般に知られている。

さらに、積層数を増加させた場合も同様に、金属層を厚くすることにより生じる現象を改善できることが一般に知られている。

実際に誘電体層としてチタン酸化物層を用いて積層体を構成すると、チタン酸化物より屈折率の低い材料を用いた場合に比べて可視光領域において低反射率が得られる波長幅を拡げることができ、より好ましい反射色調を得ることができる。しかしながら、可視光透過率が減少し、さらに積層数の増加とともに、可視光透過率の減少率が大きくなるという問題があった。

また、誘電体層として、チタン酸化物層を用いて構成した積層体は、耐擦傷性が低いという問題があった。

本発明は、チタン酸化物を用いた積層体について、可視領域における透過率を改善することを目的とする。

また、本発明は、チタン酸化物を用いた積層体について、耐擦傷性を改善することを目的とする。

発明の開示

本発明は、基体上に、チタン酸化物層と、金属層と、チタン酸化物層とが、この順に交互に $2n+1$ (n は正の整数) 層積層された積層体であって、チタン酸化物層と金属層との層間の少なくとも 1 つに波長 550 nm での屈折率が 2.4 未満の中間層が介設されている積層体を提供する。

また、本発明は、基体上に、チタン酸化物層と、金属層と、チタン酸化物層とを、この順に交互に $2n+1$ (n は正の整数) 層積層した積層体の製造方法であって、チタン酸化物層と金属層との層間の少なくとも 1 つに波長 550 nm での屈折率が 2.4 未満の中間層を介設する工程を有する積層体の製造方法を提供する。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1～5、18～19、63～68 および 81～89 で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

図 2 は、比較例 1 で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

図 3 は、実施例 6～12、20～21、69～72、90～100、122～1

26、および127～131で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

図4は、実施例13～17および73～80で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

図5は、比較例2～3で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

図6は、比較例4～5で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

図7は、実施例1～17で製造した積層体の中間層の厚さと可視光透過率の関係を示す図である。

図8は、実施例1～2および比較例1で製造した積層体の可視分光特性を示す図である。

図9は、実施例6、8および比較例1で製造した積層体の可視分光特性を示す図である。

図10は、実施例13～15、および比較例1で製造した積層体の可視分光特性を示す図である。

図11は、本発明の実施例22～23、101～102で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

図12は、比較例6で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

図13は、実施例24～25、および103～104で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

図14は、実施例26～27および105～106で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

図15は、実施例28～29および107～108で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

図16は、実施例30～31および109～110で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

図17は、実施例32～33および111～112で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

図18は、実施例34～35および113～114で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

図19は、実施例36～37および115～116で製造した積層体の層構成を

示す模式断面図である。

図20は、実施例38～40および117～121で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

図21は、実施例38～40および比較例6で製造した積層体の可視分光特性を示す図である。

図22は、実施例41～42で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

図23は、実施例43で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

図24は、比較例7で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

図25は、実施例44で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

図26は、実施例45で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

図27は、実施例46～47で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

図28は、実施例48～54で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

図29は、比較例9で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

図30は、実施例48～50および比較例9～11で製造した積層体の可視光透過率とシート抵抗値の関係を示す図である。

図31は、実施例48～50および比較例9～11で製造した積層体の可視光反射率とシート抵抗値の関係を示す図である。

図32は、実施例55～57で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

図33は、実施例55～57および比較例12～14で製造した積層体における可視光透過率とシート抵抗値の関係を示す図である。

図34は、実施例55～57および比較例12～14で製造した積層体における可視光反射率とシート抵抗値の関係を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

チタン酸化物層と金属層を交互に積層する構成において、積層数を増やすと、可視光領域において低反射率が得られる波長幅が拡大する。しかし、積層数の増加に伴い、光学干渉効果から期待される以上に、透過率が低下する傾向が顕著になることが確認された。本発明者らは、この現象を鋭意研究した結果、透過率の減少が、チタン酸化物層と金属層との界面において生じていることを見出した。この現象は、

金属層の内部、特にチタン酸化物層との界面近傍において、光照射により励起される表面プラズモンによる光吸收であると推定され、チタン酸化物より屈折率が低い層を中間層として介設することで、表面プラズモンの生成を抑制し、透過率の減少を低減できると考えられる。

本発明の積層体において、基体側の第1層のチタン酸化物層上に、金属層およびチタン酸化物層は、交互に一対で積層される。金属層とチタン酸化物層は、1対のみが積層されていてもよいし、複数対が積層されていてもよい。例えば、本発明の積層体は、第1層の上に、金属層と、チタン酸化物層とが、それぞれ1層のみ積層された層構成を有するものでもよいし、第1層の上に、金属層とチタン酸化物層の順で交互に複数層が積層された層構成を有するものでもよい。

本発明の積層体において、基体は、特に制限されず、例えば、1) ソーダライムガラス、網入りガラス、フロストガラス等からなる窓用ガラス、2) 自動車等の車両用窓ガラス、3) PET等のプラスチックフィルム、4) アクリル樹脂等からなるプラスチック板、5) ディスプレイ用に用いられるガラス、プラスチックフィルムおよびプラスチック板などが挙げられる。特に透明基体が好ましい。

本発明の積層体における各チタン酸化物層は、波長550nmでの屈折率が2.4以上の中であることが好ましく、チタンの酸化物(チタニア)のみからなるものでもよいし、チタン以外の他の元素成分を少量含んでいてもよい。他の元素成分としては、例えば、Nb、Cr、Zr等が挙げられる。

基体側の第1層、および基体から最も遠い位置にあるチタン酸化物層の厚さ(幾何学的膜厚、以下も同様)は、20~60nmが好ましく、特に25~45nmが好ましい。第1層、および基体から最も遠い位置にあるチタン酸化物層以外のチタン酸化物層の厚さは40~120nmが好ましく、特に50~90nmが好ましい。また、可視光反射率を低減し、また低反射率が得られる波長帯域を拡げる観点から、第1層および基体から最も遠い位置にあるチタン酸化物層は、他のチタン酸化物層より薄い膜厚である(特に1/2程度の厚さ)であることが好ましい。

本発明の積層体において、複数あるチタン酸化物層は、互いに同じ組成を有するものでもよいし、異なる組成を有するものでもよい。

本発明の積層体において、金属層は、銀、銅および金から選ばれる少なくとも1

種の金属を含有する層であることが好ましい。銀、銅、金またはこれらを主成分とする合金でもよい。

銀、銅または金を主成分とする合金の具体例として、1) Pdを5.0原子%以下(好ましくは0.1~3原子%の範囲)で含む銀-Pd合金、2) Auを5.0原子%以下(好ましくは0.1~3原子%の範囲)で含む銀-金合金、または、3) Pd及びCuを各々0.5~3原子%の範囲で含む銀-Pd-Cu合金などが挙げられる。なお、前記した含有割合は銀との総量に対する割合であり、以降も同様の意で用いる。

本発明の積層体が複数の金属層を有する場合、各金属層は、同じ組成からなる層であってもよいし、異なる組成からなる層であってもよい。

金属層の厚さは、8~30nmが好ましい。可視光反射率を低減し、かつ低反射率が得られる波長帯域を拡げる観点から、基体に最も近い金属層および基体から最も遠い金属層の厚さは、それ以外の金属層の厚さの0.5~1.0倍であることが好ましい。

また、本発明の積層体が金属層を複数層有する場合には、その厚さ(複数の金属層の厚さ)の合計は120nm以下であることが好ましい。

可視光反射率を低減し、かつ低反射率が得られる波長帯域を拡げる観点からは、金属層の層数は、得られる積層体の抵抗値の目標を2.5Ω/□とした場合、2層であることが好ましく、抵抗値の目標が1.5Ω/□である場合は3層であることが好ましく、抵抗値の目標が0.5Ω/□である場合は4層であることが好ましい。

本発明の積層体において、中間層は、複数層介設されていてもよく、金属層を挟んで該金属層の上下に配設されていてもよい。特に、全ての金属層が2つの中間層で挟持された構成が、最も高い可視光透過率を有することから好ましい。

さらに、本発明の積層体において、金属層の上部に中間層が介設された構成は耐擦傷性に優れる点で、好ましい。複数層の金属層を有する積層体において、基体から最も遠い金属層の上部に中間層を介設した場合、基体に最も近い金属層の上部に中間層を積層した場合に比べ耐擦傷性を向上する効果が大きい。また、耐擦傷性の観点からは、ホウ素、アルミニウムおよびケイ素からなる群から選ばれる1種以上の窒化物からなる中間層が好ましい。ホウ素、アルミニウム、ケイ素の窒化物、特

に窒化ケイ素（特に SiN_x 、 $x = 1.30 \sim 1.36$ ）からなる中間層が好ましい。

中間層は、波長 550 nm での屈折率が 2.4 未満のものであればいずれの素材からなるものでもよい。特に、屈折率が $1.6 \sim 2.39$ の素材からなるものが好ましい。中間層としては、酸化物、窒化物、酸窒化物、炭化物およびホウ化物から選ばれる少なくとも 1 種からなる層が好ましい。中間層を構成する素材の具体例として、窒化ケイ素（屈折率： 2.0 ）、酸化ニオブ（屈折率： 2.35 ）、酸化亜鉛（屈折率： 2.0 ）、酸化スズ（屈折率： 2.0 ）等が挙げられる。

本発明の積層体において、中間層は、光学干渉作用によって可視光透過率の向上を図るものではなく、その厚さは、光学干渉作用を生じる厚さより小でも効果がある。中間層は、金属層とチタン酸化物層の界面に生じる表面プラズモンの生成を抑制することにより、表面プラズモンによる光吸収によって生じる積層体内での可視光の損失を抑制するものである。

また、同時に、可視光反射率を低くし、かつ低反射率が得られる波長帯域を括げる観点から、中間層の厚さの上限（幾何学的膜厚）は、 30 nm 、特に 10 nm 、さらには 5 nm が好ましい。

耐擦傷性の観点からは、中間層の厚さの上限は 20 nm 、特に 15 nm が好ましい。

中間層の厚さの下限は 0.1 nm 、特に 0.5 nm が好ましい。

中間層を複数層有する場合、その厚さ（複数の中間層の厚さ）の合計は 40 nm 以下が好ましい。

中間層の層数に対する可視光透過率の向上効果は、ほぼ加算則が成立する。

本発明の積層体は、高い導電性を有することから、電磁波遮蔽性能を有する。また、近赤外領域において高い反射率を有することから、近赤外遮蔽性能をも有する。例えば、波長 900 nm での透過率は 15% 以下が好ましい。

本発明の積層体は、シート抵抗値が $0.5 \sim 3.5 \Omega/\square$ 、可視光透過率が 40% 以上、かつ可視光反射率が 10% 以下であることが好ましい。

また、本発明の積層体は、放射率が 0.08 以下であることが好ましい。

本発明の積層体をプラズマディスプレイ等の電磁波発生源から放射される電磁波

の漏洩を抑制する目的で使用することも好ましい。

本発明の積層体は、30MHzにおける電磁波遮蔽率が10dB以上、特に15dB以上、さらには17dB以上であることが好ましい。シート抵抗値が同じであれば電磁遮蔽率はほぼ同じとなる。

また、本発明の積層体を低反射性能を重視する用途に用いるときは、積層体にさらに低反射性能を有する樹脂フィルムを積層することが好ましく、可視光反射率を3%以下とすることができます。

また、本発明の積層体を近赤外遮蔽性能を重視する用途に用いるときは、さらに近赤外遮蔽性能を有する樹脂フィルムを積層することが好ましく、波長900nmでの透過率を5%以下とすることができます。

樹脂フィルムは、1) 本発明の積層体の多層膜の上に、および/または2) 本発明の積層体が形成されている基体面とは反対側の基体面に貼り合わせる。

低反射性能を有する樹脂フィルムとしては、ウレタン、PET等からなる樹脂フィルムに反射防止層を形成したものが挙げられる。該樹脂フィルムは、低反射性能を有するとともに、飛散防止性能も備えている。反射防止層としては、1) 非結晶性の含フッ素重合体（例えば、旭硝子社製のサイトトップ）からなる低屈折率層、2) SiO₂、MgF₂等からなる低屈折率層、3) 低屈折率層と高屈折率層とを交互に重ねた多層膜、4) ポーラスシリカ膜などが挙げられる。

近赤外遮蔽性能を有する樹脂フィルムとしては、ウレタン、PET等からなる樹脂フィルム内に近赤外吸収剤を混入させたものが挙げられる。また、貼り合わせ時に用いる接着層に近赤外吸収剤を混入させてもよい。

本発明の積層体の製造において、チタン酸化物層の形成は例えば、チタン酸化物の還元性のターゲットを用いて直流スパッタリング法により形成する方法、反応性スパッタリング法、イオンプレーティング法、蒸着法、CVD法等にしたがって形成することができる。これらの中でも、チタン酸化物の還元性のターゲットを用いて直流スパッタリング法により形成する方法は、チタン酸化物層を金属層上に形成する際の金属層の酸化を防止でき、高速かつ大面積に均一に形成できる点で有利である。金属層の酸化を防止できる結果、得られる積層体の可視光透過率は向上し、放射率は低減する。

チタン酸化物の還元性のターゲットは、チタン酸化物の化学量論組成に対し酸素が欠乏しているターゲットである。具体的には、 TiO_x ($1 < x < 2$) の式で表される組成を有するものを用いるのが好ましい。チタン酸化物の還元性のターゲットは、例えば、国際公開WO 97/08359号公報に記載された、チタニア粉末またはチタニア粉末とチタン粉末の混合物を原材料とし、高压圧縮法、焼結法もしくは溶射法により製造できる。

還元性ターゲットを用いる場合には、スパッタガスとして、0.1～10体積%の酸化性ガスを含む不活性ガスを用いるのが好ましい。この範囲の濃度の酸化性ガスを含む不活性ガスをスパッタガスとして用いることにより、チタン酸化物層を形成する際の金属層の酸化の抑制に有効であり、低い放射率と高い導電性を有する積層体を製造できる点で有効である。特に0.1～5体積%の酸化性ガスを含む不活性ガスを用いるのが好ましい。

酸化性ガスとしては、酸素ガスが一般的に用いることができるが、一酸化窒素、二酸化窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、オゾン等を用いることもできる。

金属層の形成は、スパッタリング法、CVD法、蒸着法等の各種の方法にしたがって行うことができる。特に、成膜速度が速く、かつ大面積に均一な厚さで均一な質の層を形成することができる点から、直流スパッタリング法によって形成するのが好ましい。

中間層の形成は、形成する層の組成に応じて適宜選択した方法にしたがって行うことができる。例えば、スパッタリング法、CVD法、蒸着法等の方法によって行うことができる。特に直流スパッタリング法が好ましい。

本発明の積層体は、遮熱性物品（例えば遮熱性窓ガラス）、光学フィルタ（例えばPDP前面に設置する近赤外遮蔽フィルタ）、電磁波遮蔽物品（例えばPDP前面に設置する電磁波遮蔽板）、低反射性物品（例えば低反射性窓ガラス、低反射性ディスプレイ）、熱線反射板、透明電極に用い得る。

実施例

以下、本発明の実施例および比較例を挙げ、本発明についてより具体的に説明する。また、以下の実施例および比較例において、可視光透過率および放射率の測定、ならびに耐擦傷性の評価は、下記の方法にしたがって行った。

可視光透過率および可視光反射率の測定

波長 3 4 0 ~ 7 8 0 nm における分光透過率および分光反射率を測定し、 J I S R 3 1 0 6 に準拠して、 J I S Z 8 7 2 0 に規定される C I E 標準の光 D₆₅ に対する、 C I E 明順応の比視感度による可視光透過率および可視光反射率を求めた。
放射率の測定

J I S R 3 1 0 6 に準拠して、 予め半球放射率が求められている標準サンプルについて Devices & Services 社製の SCALING DIGITAL VOLTMETER (通称エミソミタ) を用いてエミソミタ値を測定し、 半球放射率とエミソミタ値との間の補正係数を予め求めた。

実施例および比較例で得られた試料についてエミソミタ値を測定し、 このエミソミタ値に前記補正係数を掛けることにより、 半球放射率を求めた。

耐擦傷性の評価

J I S K 5 4 0 0 に準拠して、 荷重 1 k g で鉛筆引っかき値を測定し、 耐擦傷性の指標とした。

(実施例 1)

T i O_x (x = 1. 9 4) からなるターゲット (面積 : 4 3 2 mm × 1 2 7 mm) を用い、 投入電力を 4 k w とし、 2 体積 % の酸素を含むアルゴンガスをスパッタガスとして、 ソーダライムガラスの表面上に、 厚さ 3 3 nm のチタニア層 (屈折率 : 2. 4 5) を形成した。 なお、 前記の酸素の含有割合はスパッタガス全体に対する割合であり、 以降も同様の意で用いる。

このチタニア層上に、 1 原子 % のパラジウムを含む銀からなるターゲット (面積 : 4 3 2 mm × 1 2 7 mm) を用い、 アルゴンガスをスパッタガスとして、 0. 3 k w の電力を投入して、 P d を 1 原子 % 含む銀からなる金属層 (以下、 単に「 A g - 1 a t % P d 層」という) (厚さ 1 4 nm) を形成した。 なお、 ターゲット中のパラジウムの含有割合は銀との総量に対する割合であり、 以降も同様の意で用いる。

さらに、 A g - 1 a t % P d 層の上に、 S i (面積 : 4 3 2 mm × 1 2 7 mm) をターゲットとし、 3 0 体積 % の窒素を含むアルゴンガスをスパッタガスとして、 投入電力を 1 k W とし、 窒化ケイ素 (S i N_x 、 x = 1. 3 4) からなる中間層 (

以下、「 SiN_x 中間層」という) (屈折率: 1.95、厚さ 0.5 nm) を形成した。次に、この中間層の上に、前記と同様にして、厚さ 33 nm のチタニア層を形成して、積層体 A-1 を得た。なお、以下、実施例 X で得られた積層体を「積層体 A-X」と呼ぶこととする。

得られた積層体 A-1 は、図 1 に示すとおり、ソーダライムガラス 1 上に、順次、チタニア層 2₁、Ag-1 at % Pd 層 3₁、 SiN_x 中間層 4₁₂ およびチタニア層 5₁ が積層された構成を有する。

なお、図中、1 は、ソーダライムガラス、2₁ は、チタニア層、3₁、3₂、3₃、3₄ は、Ag-1 at % Pd 層、4₁₁、4₁₂、4₂₁、4₂₂、4₃₁、4₃₂、4₄₁、4₄₂ は、中間層、5₁、5₂、5₃、5₄ は、チタニア層、6 は、トップコート層、7 は、ボトムコート層、8 は、樹脂フィルムである。

積層体 A-1 の可視光透過率、可視光反射率、シート抵抗値および放射率を表 1 に示す。

(比較例 1)

SiN_x 中間層 4₁₂ を形成しない以外は、実施例 1 と同様にして、図 2 に示すとおり、ソーダライムガラス 1 上に、厚さ 33 nm のチタニア層 2₁、厚さ 14 nm の Ag-1 at % Pd 層 3₁、および厚さ 33 nm のチタニア層 5₁ を有する構成の積層体 B-1 を得た。なお、以下、比較例 Y で得られた積層体を「積層体 B-Y」と呼ぶこととする。

得られた積層体 B-1 の可視光透過率、可視光反射率、シート抵抗値および放射率を表 1 に示す。

(実施例 2~17、比較例 2~5)

表 1 および 2 に示すとおり、 SiN_x 中間層の厚さを 0.5~5 nm の範囲で変え、また、中間層を形成する位置を変えて、実施例 1 と同様にして、積層体 A-2~A-17、および積層体 B-2~B-5 を製造した。

積層体 A-2~A-5 (実施例 2~5) は、図 1 に示すとおり、ソーダライムガラス 1 上に、順次、チタニア層 2₁、Ag-1 at % Pd 層 3₁、 SiN_x 中間層 4₁ およびチタニア層 5₁ が積層された構成を有する。

積層体 A-6~A-12 (実施例 6~12) は、図 3 に示すとおり、ソーダライ

ムガラス 1 上に、順次、チタニア層 2₁、SiN_x中間層 4₁₁、Ag-1 at % Pd 層 3₁、およびチタニア層 5₁が積層された構成を有する。

積層体 A-1 3 ~ A-1 7 (実施例 1 3 ~ 1 7) は、図 4 に示すとおり、ソーダライムガラス 1 上に、順次、チタニア層 2₁、SiN_x中間層 4₁₁、Ag-1 at % Pd 層 3₁、SiN_x中間層 4₁₂およびチタニア層 5₁が積層された構成を有する。

積層体 B-2 および B-3 (比較例 2 および 3) は、図 5 に示すとおり、ソーダライムガラス 1 上に、順次、チタニア層 2₁、Ag-1 at % Pd 層 3₁、チタニア層 5₁、および SiN_xからなるトップコート層 6 が積層された構成を有する。

積層体 B-4 および B-5 (比較例 4 および 5) は、図 6 に示すとおり、ソーダライムガラス 1 上に、順次、SiN_xからなるボトムコート層 7、チタニア層 2₁、Ag-1 at % Pd 層 3₁、およびチタニア層 5₁が積層された構成を有する。

なお、SiN_xからなるトップコート層、SiN_xからなるボトムコート層のいずれも、SiN_x中間層と同様の形成方法で形成した。

得られた積層体 A-2 ~ A-1 7、および積層体 B-2 ~ B-5 について、それぞれ可視光透過率、可視光反射率、シート抵抗値および放射率の測定を行った。結果を表 1 および 2 に示す。

また、積層体 A-1 ~ A-1 7 における SiN_x中間層の厚さと可視光透過率の関係を図 7 に示す。図 7 において、Ag-1 at % Pd 層 3₁の上に SiN_x中間層 4₁₂を有する積層体 A-1 ~ A-5 については●、Ag-1 at % Pd 層 3₁の下に SiN_x中間層 4₁₁を有する積層体 A-6 ~ A-1 2 については■、ならびに Ag-1 at % Pd 層 3₁の上下に SiN_x中間層 4₁₁および 4₁₂を有する積層体 A-1 3 ~ A-1 7 については▲で示す。

さらに、積層体 A-1 および A-2 の可視分光特性を、積層体 B-1 の可視分光特性とともに、図 8 に示す。

さらにまた、積層体 A-6 および A-8 の可視分光特性を、積層体 B-1 の可視分光特性とともに、図 9 に示す。

また、積層体 A-1 3、A-1 4 および A-1 5 の可視分光特性を、積層体 B-1 の可視分光特性とともに、図 10 に示す。

表 1 および図 7 に示す結果から明らかのように、Ag-1 at % Pd 層の上下に

SiN_x 中間層を有する構成の積層体は、 Ag-1 at \% Pd 層の上または下のみに中間層を有する構成の積層体よりも、高い可視光透過率を示し、比較例1の中間層を有しない構成の積層体B-1に比べて3%程度高い可視光透過率を示す。 SiN_x 中間層の膜厚は0.5nmで効果があり、その効果は膜厚に依存しない。1層目のチタニア層を成膜する前の SiN_x のボトムコート、および最上層の SiN_x のトップコートは、透過率を向上させる効果が殆どない。

(実施例1 8～21)

表3に示すとおり、 SiN_x 中間層の厚さまたは位置を変えた以外は実施例1と同様にして積層体A-18～A-21を製造した。

得られた積層体A-18～21について、耐擦傷性を評価した。また、実施例1、2、4、5、8、11および12、ならびに比較例1で得られた積層体も同様に測定した。結果を表3に示す。

表3に示す結果から、 Ag-1 at \% Pd 層の上に、0.5nm以上の厚さの SiN_x 中間層を形成した層構成の積層体において、耐擦傷性の指標である鉛筆引っかき値が向上することがわかる。また、 Ag-1 at \% Pd 層の下に、1nm以上の厚さの SiN_x 中間層を形成した層構成の積層体においても、耐擦傷性の指標である鉛筆引っかき値が向上することがわかる。さらに、 Ag-1 at \% Pd 層の上に中間層を形成した層構成の積層体の方が、鉛筆引っかき値を向上させる効果が大きく、中間層の厚さを増すことにより鉛筆引っかき値がさらに向上することがわかる。

(実施例2 2)

実施例1と同様にして、ソーダライムガラス1上に、順次、厚さ33nmのチタニア層₁、厚さ1nmの SiN_x 中間層_{4 11}、厚さ14nmの Ag-1 at \% Pd 層_{3 1}、および厚さ66nmのチタニア層_{5 1}を積層した後、さらに、厚さ14nmの Ag-1 at \% Pd 層_{3 2}、および厚さ33nmのチタニア層_{5 2}を積層して、図1に示す構成の積層体A-22を製造した。

得られた積層体A-22の可視光透過率、可視光反射率、シート抵抗値および放射率を表4(その1)に示す。

(比較例6)

中間層 4_{11} を形成しない以外は、実施例 2 2 と同様にして、図 1 2 に示す構成の積層体 B-6 を製造した。

得られた積層体 B-6 の可視光透過率、可視光反射率、シート抵抗値および放射率を表 4 に示す。

(実施例 2 3 ~ 4 0)

表 4 (その 1 および 2) に示すとおり、 S_iN_x 中間層の厚さまたは位置を変更した以外は実施例 2 2 と同様にして積層体 A-2 3 ~ A-4 0 を製造した。

積層体 A-2 3 (実施例 2 3) は図 1 1 に、積層体 A-2 4 および A-2 5 (実施例 2 4 および 2 5) は図 1 3 に、積層体 A-2 6 および A-2 7 は図 1 4 に、積層体 A-2 8 および A-2 9 は図 1 5 に、積層体 A-3 0 および A-3 1 は図 1 6 に、積層体 A-3 2 および A-3 3 は図 1 7 に、積層体 A-3 4 および A-3 5 は図 1 8 に、積層体 A-3 6 および A-3 7 は図 1 9 に、積層体 A-3 8 ~ A-4 0 は図 2 0 に、それぞれ示す構成を有する。

積層体 A-2 3 ~ A-4 0 について、それぞれ可視光透過率、可視光反射率、シート抵抗値および放射率の測定を行った。積層体 B-6 の結果とともに、表 4 (その 1 および 2) に示す。

また、積層体 A-3 8 、 A-3 9 および A-4 0 の可視分光特性を、積層体 B-6 の可視分光特性とともに、図 2 1 に示す。なお、シート抵抗値は低反射性樹脂フィルムを貼合する前に測定した。以下も同様である。

2 つの $A_g - 1_a t \% P_d$ 層のそれぞれの上下に S_iN_x 中間層を介設した積層体が最も高い可視光透過率を示し、比較例 6 の S_iN_x 中間層を介設しない積層体に比べて 6 % 程度高い可視光透過率を示す。 S_iN_x 中間層の膜厚は 1 nm で効果があり、その効果は膜厚に依存しない。

2. 5 Ω/\square のシート抵抗値を有し、かつ 7 4 % 以上の可視光透過率を有する積層体を得るためにには、 $A_g - 1_a t \% P_d$ 層の上下に S_iN_x 中間層を介設し、かつ $(2n+1)$ 層が 5 層の積層体とすることが好ましい。

また、積層体 A-3 8 について、波長 9 0 0 nm の光の透過率、および周波数 3 0 MHz の電磁波遮蔽率を測定したところ、それぞれ 1 4. 5 %、1 5 dB であった。この結果から、積層体 A-3 8 は、良好な近赤外遮蔽性能および電磁波遮蔽性

能を有することがわかる。

(実施例 3 8 a、3 9 a、4 0 a)

1 原子%のパラジウムを含む銀からなるターゲット（面積：432 mm×127 mm）を用いて形成する A g-1 a t % P d 層を、1 原子%のパラジウムと 1 原子%の銅を含む銀からなるターゲット（面積：432 mm×127 mm）を用い、アルゴンガスをスパッタガスとして 0.3 kW の電力を投入して、P d と Cu を各々 1 原子%含む銀からなる金属層（以下単に「A g-1 a t % P d-1 a t % Cu 層」という）に変更した以外は、実施例 3 8、3 9、4 0 とそれぞれ同様にして、積層体 A-3 8 a、A-3 9 a、A-4 0 a を製造した。得られた積層体について積層体 A-3 8 と同様に評価した。結果を表 4（その 3）に示す。

(比較例 6 a)

中間層を形成しない以外は、実施例 3 8 a の積層体 A-3 8 a と同様にして製造し、得られた積層体について積層体 A-3 8 と同様に評価した。結果を表 4（その 3）に示す。

A g-1 a t % P d-1 a t % Cu 層を用いた積層体では、A g-1 a t % P d 層を用いた積層体と同様の良好な結果が得られる。

また、2 種の金属（P d と Cu）を銀に含有させることにより、相乗効果により 1 種の金属を含有させた場合に比べ耐湿性が向上することが確認された。

(実施例 3 8 b、3 9 b、4 0 b)

1 原子%のパラジウムを含む銀からなるターゲット（面積：432 mm×127 mm）を用いて形成する A g-1 a t % P d 層を、1 原子%の金を含む銀からなるターゲット（面積：432 mm×127 mm）を用い、アルゴンガスをスパッタガスとして 0.3 kW の電力を投入して、Au を 1 原子%含む銀からなる金属層（以下単に「A g-1 a t % Au 層」という）に変更した以外は、実施例 3 8、3 9、4 0 とそれぞれ同様にして、積層体 A-3 8 b、A-3 9 b、A-4 0 b を製造した。得られた積層体について積層体 A-3 8 と同様に評価した。結果を表 4（その 4）に示す。

(比較例 6 b)

中間層を形成しない以外は、実施例 3 8 b の積層体 A-3 8 b と同様にして製造

し、得られた積層体について積層体A-38と同様に評価した。結果を表4（その4）に示す。

Ag-1at%Au層を用いた積層体では、Ag-1at%Pd層を用いた積層体と同様の良好な結果が得られる。また、Ag-1at%Au層を用いた積層体では、Ag-1at%Pd層を用いた積層体に比べ、Ag-1at%Au層を用いた積層体は2%程度高い可視光透過率を得ることができると同時に、金属層の膜厚が同程度である場合に10%程度低いシート抵抗値を得ることができる。

（実施例41）

ポリウレタン系軟質樹脂フィルム（厚さ：200μm）の片面に非結晶性の含フッ素重合体（旭硝子社製、サイトップ）からなる低屈折率の反射防止層を形成し、もう一方の片面にアクリル系粘着層を形成した、低反射性能を有する樹脂フィルム（以下、「低反射性樹脂フィルム」）を用意した。

次に、図22に示すように、実施例38で得られた積層体A-38のチタニア層52の上と、積層膜を積層した側とは反対側のソーダライムガラスの表面に、それぞれ低反射性樹脂フィルム8を貼合わせて、積層体A-41を製造した。

得られた積層体A-41について、実施例38と同様に、可視光透過率、可視光反射率、波長900nmの光の透過率およびシート抵抗値を測定した。結果を表5に示す。

（実施例42）

実施例41で用いた低反射性樹脂フィルムのアクリル系粘着層内に近赤外線吸収剤（三井化学社製、SIR159）をアクリル系粘着剤に対して5重量%添加し、低反射性能と同時に近赤外遮蔽性能を付与した樹脂フィルム（以下、「低反射近赤外遮蔽樹脂フィルム」という）を用意した。

次に、実施例41と同様に、実施例38で得られた積層体A-38のチタニア層52の上と、積層膜を積層した側とは反対側のソーダライムガラスの表面に、それぞれ低反射近赤外遮蔽樹脂フィルムを貼合わせて、積層体A-42を製造した。得られた積層体A-42について、実施例38と同様に測定した。結果を表5に示す。

表5に示す結果から、低反射性樹脂フィルムを貼合することにより、74%以上

の可視光透過率を得ながら、可視光反射率を2%未満に抑えることができ、積層体A-38より、さらに良好な低反射性能が得られることがわかる。また、低反射近赤外遮蔽樹脂フィルムを貼合することにより、可視光領域における良好な光学特性をほとんど損なわずに、波長900nmの光の透過率を5%以下の抑えることができ、積層体A-38よりさらに良好な近赤外遮蔽性能が得られることがわかる。

また、積層体A-24、25、28、29、32および33と、積層体B-6について耐擦傷性の評価を行った結果を表6に示す。

表6に示す結果から、複数層のAg-1at%Pd層を有する積層体において、最上層のAg-1at%Pd層の上部に中間層を介設した場合、下層のAg-1at%Pd層の上部に中間層を積層した場合に比べて耐擦傷性を向上する効果が大きいことがわかる。また、複数のAg-1at%Pd層の各層の上部に中間層を介設することが好ましい。

(実施例43)

図23に示す層構成を有し、各層が表7に示す構成の積層体A-43を製造した。得られた積層体A-43の可視光透過率、可視光反射率、シート抵抗値を表7に示す。

(比較例7)

中間層を介設しない以外は実施例43と同様にして、図24に示す層構成を有し、各層が表7に示す構成の積層体B-7を製造した。

得られた積層体B-7の可視光透過率、可視光反射率、シート抵抗値を表7に示す。

(実施例44、45)

実施例43と同様にして、図25(実施例44)および図26(実施例45)に示す層構成を有し、各層が表7に示す構成の積層体A-44および45を製造した。

得られた積層体A-44および45の可視光透過率、可視光反射率、およびシート抵抗値の測定結果を、実施例43の結果とともに表7に示す。

表7に示す結果から、1.5Ω/□のシート抵抗値を有するとともに、6.7%以上の可視光透過率を有する積層体を得るために、Ag-1at%Pd層の上下にSiNx中間層を介設し、かつ(2n+1)層が7層の積層体とすることが好まし

いことがわかる。

また、積層体A-45について、波長900nmの光の透過率および周波数30MHzにおける電磁波遮蔽率を測定したところ、2.4%および17dBであり、良好な近赤外遮蔽性能および電磁波遮蔽性能を有することがわかった。

(実施例46)

図27に示すように、実施例45で得られた積層体A-45のチタニア層53の上と、積層膜を積層した側とは反対側のソーダライムガラスの表面に、それぞれ低反射性樹脂フィルム8を貼合させて積層体A-46を製造した。

得られた積層体A-46の可視光透過率、可視光反射率、シート抵抗値、および波長900nmの光の透過率を表8に示す。

(実施例47)

実施例46と同様にして、実施例45で得られた積層体A-45のチタニア層53の上と、積層膜を積層した側とは反対側のソーダライムガラスの表面に、それぞれ低反射近赤外遮蔽樹脂フィルムを貼合させて積層体A-47を製造した。得られた積層体A-47について実施例46と同様に測定した。結果を表8に示す。

表8に示すとおり、低反射性樹脂フィルムを貼合することにより、67%以上の可視光透過率を得ながら可視光反射率を2%未満に抑えることができ、積層体A-45よりさらに良好な低反射性能が得られることがわかる。また、低反射近赤外遮蔽樹脂フィルムを貼合することにより、可視光領域における良好な光学特性をほとんど損なわずに、積層体A-45よりさらに良好な近赤外遮蔽性能が得られることがわかる。

(実施例48)

図28に示す層構成を有し、各層が表9に示す構成を有する積層体A-48を製造した。

得られた積層体A-48の可視光透過率、可視光反射率、シート抵抗値を表9に示す。

(比較例9)

中間層を介設しない以外は、実施例48と同様にして、図29に示す層構成を有し、各層が表9に示す構成を有する積層体B-9を製造した。

得られた積層体B-9の可視光透過率、可視光反射率、シート抵抗値を表9に示す。

(実施例49～54、比較例10～11)

表9に示すとおり、チタニア層、 SiN_x 中間層または $\text{Ag}-1\text{at\%Pd}$ 層の厚さを変更した以外は、実施例48と同様にして、積層体A-49～A-54を製造した。また、表9に示すとおり、チタニア層または $\text{Ag}-1\text{at\%Pd}$ 層の厚さを変更した以外は、比較例9と同様にして、積層体B-10～B-11を製造した。

得られた積層体A-49～A-54および積層体B-10～B-11の可視光透過率、可視光反射率およびシート抵抗値を表9に示す。

SiN_x 中間層を $\text{Ag}-1\text{at\%Pd}$ 層の上下に介設した構成の積層体は高い可視光透過率を示し、比較例9～11の中間層を有しない積層体に比べて15%程度高い透過率を示す。また SiN_x 中間層の膜厚は1nmで効果があり、その効果は SiN_x 中間層の膜厚に依存しない。

実施例48～50および比較例9～11について、可視光透過率とシート抵抗値の関係を図30に、可視光反射率とシート抵抗値の関係を図31に示す。

図30および31に示す結果から、0.5～0.9Ω/□の低いシート抵抗値を有するとともに、40%以上の可視光透過率と10%以下の可視光反射率を有する積層体を得るために、実施例48～50のように、 $\text{Ag}-1\text{at\%Pd}$ 層の上下に SiN_x 中間層を介設し、かつ $(2n+1)$ 層が9層の積層体とすることが好ましいことがわかる。なお、電磁波遮蔽率は、いずれも17dBを超える値(約20dBまたはそれ以上)であった。

(実施例55)

図32に示すように、実施例48で得られた積層体A-48のチタニア層 5_4 上と、積層膜を積層した側とは反対側のソーダライムガラスの表面に、それぞれ低反射性樹脂フィルム8を貼合わせて積層体A-55を製造した。

得られた積層体A-55の可視光透過率、可視光反射率を表10に示す。

(実施例56、57)

実施例55と同様にして、実施例49または50で得られた積層体A-49、50のチタニア層 5_4 上と、積層膜を積層した側とは反対側のソーダライムガラスの

表面に、それぞれ低反射性樹脂フィルム8を貼合させて積層体A-56および57を製造した。

(比較例12～14)

実施例55と同様にして、比較例9～11の積層体B-9～11のチタニア層5₄上と、積層膜を積層した側とは反対側のソーダライムガラスの表面に、それぞれ低反射性樹脂フィルムを貼合させて積層体B-12～14を製造した。

得られた積層体A-55～A-57および積層体B-12～B-14の可視光透過率、可視光反射率およびシート抵抗値を表10に示す。なお、シート抵抗値は低反射性樹脂フィルムを貼合する前に測定した。

実施例55～57および比較例12～14について可視光透過率とシート抵抗値の関係を図33に、可視光反射率とシート抵抗値の関係を図34に示す。図33および図34に示す結果から、0.5～0.9Ω/□の低いシート抵抗値を有するとともに、40%以上の可視光透過率と3%以下の可視光反射率を有する積層体を得るために、実施例55～57のように、SiNx中間層を介設し、かつAg-1at%Pd層とチタン酸化物層とを、交互にそれぞれ4層ずつ積層した後、チタニア層5₄上とソーダライムガラス基体上に低反射性樹脂フィルムを貼合した層構成が好ましいことがわかる。

(実施例58～62)

各チタニア層の形成を、Tiターゲット(面積：432mm×127mm)を用い、投入電力を4kWとし、50体積%の酸素ガスを含むアルゴンガスをスパッタガスとして用いて行い、SiNx中間層の厚さを1.0～3.0nmとした以外は実施例13～17と同様にして積層体A-58～A-62を製造した。

(比較例15)

チタニア層の形成を、Tiターゲット(面積：432mm×127mm)を用い、投入電力を4kWとし、50体積%の酸素ガスを含むアルゴンガスをスパッタガスとして用いて行った以外は比較例1と同様にして積層体B-15を製造した。

(比較例16)

Ag-1at%Pd層を形成した後、Tiターゲット(面積：432mm×127mm)を用い、投入電力を1kWとし、アルゴンガスをスパッタガスとして用い

て、1.5 nmのTi層を形成した以外は比較例15と同様にして積層体B-16を製造した。

実施例58～62および比較例15～16で得られた積層体A-58～62および積層体B-15～16について、可視光透過率、可視光反射率、シート抵抗値および放射率を測定した。実施例58～62の結果を表11に、ならびに比較例15および比較例16の結果を表12に示す。

Tiターゲットを用い、通常の反応性スパッタリングでチタニア層を形成する場合、酸化性ガスを多く含んだスパッタガスを用いて成膜する必要がある。この場合、酸化性ガスと電子との衝突により酸素負イオンが多く形成されるが、その生成確率は、数十eVの運動エネルギーを持つ電子と衝突した場合、20から30%にも達する。このようにして多く生成された酸素負イオンは、負に印可されたターゲット付近の電界により基板方向に加速される。加速された酸素負イオンは基板付近で100から200eV程度の運動エネルギーを持ち、チタニア層の下層のAg-1at%Pd層内に、平均で1.5nm程度の深さまで打ち込まれ、金属を酸化させる。この酸化により、シート抵抗値と放射率は増加し、導電性積層体（低放射性積層体）が得にくくなる。

比較例15で得られた積層体B-15は、チタニア層を形成する過程でAg-1at%Pd層の金属が酸化されたため、抵抗値と放射率が増加し、導電性と低放射性を得られなかった。

比較例16で得られた積層体B-16は、Ag-1at%Pd層の上にTi層を介してチタニア層を積層した構成のものである。チタニア層を形成する過程で、酸素負イオンが打ち込まれることにより生じる、チタニア層の下のAg-1at%Pd層の酸化を、Ti層を設けることにより防止したものである。

Ti層の厚さが1.5nm程度である場合、チタニア層の形成後のTi層はほぼ全て酸化されチタニア層となる。したがって、最終的に得られた積層体B-16は比較例1で得られた中間層がない積層体B-1とはほぼ同じ層構成を有する。

表11および12に示す結果から、Tiターゲットを用いた通常の反応性スパッタリング法で形成されたチタニア層を有する積層体においても、適当な厚さ（2nm以上）のSiNx中間層をAg-1at%Pd層とチタニア層の間に介設するこ

とにより、比較例 1 6 で得られた中間層がほぼ存在しない積層体 B - 1 6 と比べて高い可視光透過率が得られることがわかる。

(実施例 6 3)

中間層の形成を下記のように変更した以外は実施例 1 と同様にして積層体 A - 6 3 を得た。

すなわち、A g - 1 a t % P d 層の上に、G a₂O₃をG a₂O₃／(G a₂O₃ + Z n O) で 5. 7 重量%含むZ n Oからなるターゲット(面積：4 3 2 mm×1 2 7 mm)を用い、アルゴンガスをスパッタガスとして、投入電力を1 kWとし、G a₂O₃を5. 7 重量%含むZ n Oからなる中間層(以下、単に「G Z O中間層」という)(屈折率：2. 0、厚さ0. 5 nm)を形成した。

得られた積層体 A - 6 3 は、図 1 に示すとおり、ソーダライムガラス 1 上に、順次、チタニア層 2₁、A g - 1 a t % P d 層 3₁、G Z O中間層 4₁₂およびチタニア層 5₁が積層された構成を有する。各層の厚さは表 1 3 に示すとおりである。

(実施例 6 4 ~ 8 0)

表 1 3 に示すとおり、G Z O中間層の厚さまたは位置を変更した以外は実施例 6 3 と同様にして積層体 A - 6 4 ~ A - 8 0 を製造した。

これらの積層体について、可視光透過率、可視光反射率、シート抵抗値および放射率を測定した。結果を表 1 3 に示す。

G Z O中間層を有する積層体においては、A g - 1 a t % P d 層の上下に中間層を配置したものが最も高い可視光透過率を示し、比較例 1 の中間層を挿入しない場合に比べて3%程度高い可視光透過率を示す。G Z O中間層の膜厚は0. 5 nmで効果が見られ、その効果は膜厚に依存しない。

(実施例 8 1 ~ 1 0 0)

表 1 4 に示すとおり、G Z O中間層の厚さと位置を変更した以外は実施例 6 3 と同様にして積層体 A - 8 1 ~ A - 1 0 0 を製造し、耐擦傷性を評価した。比較例 1 の結果とともに結果を表 1 4 に示す。

表 1 4 に示す結果から、A g - 1 a t % P d 層の上または下に、1 nm以上の厚さのG Z O中間層を形成した層構成の積層体において、耐擦傷性の指標である鉛筆引っかき値が向上することがわかる。また、A g - 1 a t % P d 層の上に中間層を

形成した層構成の積層体の方が、鉛筆引っかき値を向上させる効果が大きく、中間層の厚さを増すことにより鉛筆引っかき値がさらに向上することがわかる。

(実施例 1 0 1)

中間層を G Z O 中間層に変更した以外は実施例 2 2 と同様にして、ソーダライムガラス上に、3 3 nm のチタニア層、1 nm の G Z O 中間層、1 4 nm の A g - 1 a t % P d 層、6 6 nm のチタニア層、1 4 nm の A g - 1 a t % P d 層、3 3 nm のチタニア層を順に成膜し、A g - 1 a t % P d 層を 2 層有する構成の積層体 A - 1 0 1 を製造した。

(実施例 1 0 2 ~ 1 2 1)

表 1 5 に示すとおり、G Z O 中間層の厚さまたは中間層を形成する位置を変更した以外は実施例 1 0 1 と同様にして積層体 A - 1 0 2 ~ A - 1 2 1 を製造した。

得られた積層体 A - 1 0 1 ~ A - 1 2 1 について、可視光透過率、可視光反射率、シート抵抗値および放射率を測定した。結果を表 1 5 に示す。

G Z O 中間層を有し、A g - 1 a t % P d 層を 2 層有する積層体においては、1 層目および 2 層目の両方の A g - 1 a t % P d 層の上下に G Z O 中間層を配置した構成が最も高い可視光透過率を示し、比較例 6 の中間層を挿入しない場合に比べ 7 % 程度高い可視光透過率を示す。G Z O 中間層の膜厚は 0. 5 nm で効果があり、膜厚に依存しない。

(実施例 1 2 2)

中間層を下記の N b O_x からなる層に変更した以外は実施例 6 と同様にして積層体 A - 1 2 2 を得た。

すなわち、N b O_x (x = 2. 4 9) からなるターゲット (面積: 4 3 2 mm × 1 2 7 mm) を用い、1 0 体積%の酸素を含むアルゴンガスをスパッタガスとして、投入電力を 1 kW とし、N b O_x (x = 2. 5) からなる中間層 (屈折率: 2. 3 5、厚さ: 0. 5 nm) を形成した。

得られた積層体 A - 1 2 2 は、ソーダライムガラス 1 上に、順次、チタニア層、N b O_x からなる中間層 (以下、「N b O_x 中間層」という)、A g - 1 a t % P d 層、およびチタニア層が積層された構成を有する。

(実施例 1 2 3 ~ 1 2 6)

表16に示すとおり、NbO_x中間層の厚さを1～4nmの範囲で変更した以外は実施例122と同様にして積層体A-123～A-126を製造した。

得られた積層体A-122～A-126の可視光透過率、可視光反射率、シート抵抗値および放射率を測定した。結果を表16に示す。

Ag-1at%Pd層の下にNbO_x中間層を有する積層体は、中間層を有しない比較例1に比べて1.5%程度高い可視光透過率を示す。また、NbO_x中間層の膜厚は0.5nmで効果が見られ、その効果は膜厚に依存しない。

(実施例127)

中間層を下記のインジウムを含むSnO₂からなる層に変更した以外は実施例6と同様にして積層体A-127を得た。

インジウムを10重量%含むSnO₂からなるターゲット（面積：432mm×127mm）を用い、アルゴンガスをスパッタガスとして、投入電力を1kWとし、インジウムを10重量%含むSnO₂からなる中間層（以下、「ITO中間層」という）（屈折率：2.0、厚さ1nm）を形成した。

(実施例128～131)

表17に示すとおり、ITO中間層の厚さを1.5～4nmの範囲で変更した以外は実施例127と同様にして積層体A-128～A-131を製造した。

積層体A-127～A-131について、可視光透過率、可視光反射率、シート抵抗値および放射率を測定した。結果を表17に示す。

Ag-1at%Pd層の下にITO中間層を有する積層体においては、比較例1の中間層を介設しない積層体に比べて1.5%程度高い可視光透過率を示す。ITO中間層の膜厚は1nmで効果が見られ、その効果は膜厚に依存しない。

産業上の可能性

本発明によれば、可視光領域における透過率が改善された、チタン酸化物を用いた積層体が得られる。

また、本発明によれば、耐擦傷性が改善された、チタン酸化物を用いた積層体が得られる。

表 1 (層の厚さの単位: nm)

	比熱 ^例	実施例								
		1	1	2	3	4	5	6	7	8
7. トップコート(SiN _x)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
5. SiN _x 中間層	—	0.5	1	2	3	5	—	—	—	—
4. Ag-1 at%Pd層	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
3. SiN _x 中間層	—	—	—	—	—	—	0.5	0.8	1	1.5
2. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
1. ポトムコート(SiN _x)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
可視光透過率(%)	81.4	83.2	83	83.3	83.4	83.3	83.3	83.3	83.2	83.3
可視光反射率(%)	5.0	4.8	4.7	4.8	4.9	4.7	4.7	4.8	4.8	4.7
シート抵抗値(Ω/□)	5.0	5.0	5.0	4.9	4.9	4.9	5.0	5.0	5.0	5.0
放熱率	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.05	0.05

		実 施 例					比 較 例					
		11	12	13	14	15	16	17	2	3	4	5
7. トップコート(SiNx)	—	—	—	—	—	—	—	—	1	5	—	—
6. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
5. SiNx 中間層	—	—	0.5	1	2	3	5	—	—	—	—	—
4. Ag-1at%Pd層	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
3. SiNx 中間層	3	5	0.5	1	2	3	5	—	—	—	—	—
2. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
1. ポトムコート(SiNx)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	5
可視光透過率 (%)	83.4	83.3	84.5	84.5	84.6	84.4	84.7	82	81.8	81.8	82	82
可視光反射率 (%)	4.6	4.6	4.6	4.5	4.6	4.7	4.6	4.8	4.9	4.7	4.7	4.7
シート抵抗値 (Ω/\square)	5.0	5.0	5.0	5.0	4.9	5.0	4.9	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
放射率	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06

表 3 (層の厚さの単位: nm)

	実施例										比例
	1	2	4	5	18	19	8	11	12	20	
5. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
4. SiN _x	0.5	1	3	5	8	10	-	-	-	-	-
3. Ag-1at%Pd層	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
2. SiN _x	-	-	-	-	-	-	1	3	5	8	-
1. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
鉛筆ひっかき値	3H	4H	6H	6H	7H	7H	H	H	H	H	B
精密度	A-1	A-2	A-4	A-5	A-18	A-19	A-8	A-11	A-12	A-20	A-21

4 (その1) (図の厚さの単位・nm)

表 4 (その2) (層)厚さの単位: nm)

表4 (その3)

(層の厚さの単位: nm)

	実施例	比較例		
	38a	39a	40a	6a
11. トップコート(SiN _x)	-	-	-	-
10. チタニア層	33	33	33	33
9. SiN _x 中間層	1	3	5	-
8. Ag-lat%Pd-lat%Cu層	14	14	14	14
7. SiN _x 中間層	1	3	5	-
6. チタニア層	66	66	66	66
5. SiN _x 中間層	1	3	5	-
4. Ag-lat%Pd-lat%Cu層	14	14	14	14
3. SiN _x 中間層	1	3	5	-
2. チタニア層	33	33	33	33
1. ポトムコート(SiN _x)	-	-	-	-
可視光透過率 (%)	74.1	74.0	74.0	67.8
可視光反射率 (%)	6.3	6.2	6.3	6.2
シート抵抗値 (Ω/□)	2.5	2.5	2.5	2.5
伝導率	0.03	0.03	0.03	0.03

表4 (その4) (層の厚さの単位: nm)

	実施例			比較例 6b
	38b	39b	40b	
11. トップコート(SiN _x)	-	-	-	-
10. チタニア層	33	33	33	33
9. SiN _x 中間層	1	3	5	-
8. Ag-1at%Al ₂ 層	14	14	14	14
7. SiN _x 中間層	1	3	5	-
6. チタニア層	66	66	66	66
5. SiN _x 中間層	1	3	5	-
4. Ag-1at%Al ₂ 層	14	14	14	14
3. SiN _x 中間層	1	3	5	-
2. チタニア層	33	33	33	33
1. ポトムコート(SiN _x)	-	-	-	-
可視光透過率(%)	76.3	76.4	76.3	70.1
可視光反射率(%)	6.2	6.2	6.3	6.2
シート抵抗値(Ω/□)	2.2	2.2	2.2	2.2

表 5

	実 施 例		
	38	41	42
可視光透過率 (%)	74.3	74.2	72.3
可視光反射率 (%)	6.3	1.1	1.1
波長 900 mm の光の透過率 (%)	14.5	9.5	4.6
シート抵抗値 (Ω/□)	2.5	2.5	2.5

表6

		実施例					比較例6
		24	25	28	29	32	33
鉛筆引いかけ値	2H	2H	4H	5H	5H	6H	B

表 7 (層の厚さの単位: nm)

	実 施 例			比例 7
	43	44	45	
13. チタニア層	30	30	30	30
12. SiN _x 中間層	1	—	1	—
11. Ag—1 at%Pd層	16	16	16	16
10. SiN _x 中間層	—	1	1	—
9. チタニア層	55.5	55.5	55.5	55.5
8. SiN _x 中間層	1	—	1	—
7. Ag—1 at%Pd層	16	16	16	16
6. SiN _x 中間層	—	1	1	—
5. チタニア層	55.5	55.5	55.5	55.5
4. SiN _x 中間層	1	—	1	—
3. Ag—1 at%Pd層	16	16	16	16
2. SiN _x 中間層	—	1	1	—
1. チタニア層	30	30	30	30
可視光透過率 (%)	64.4	64.2	68.5	59.6
可視光反射率 (%)	6.6	6.6	6.7	6.5
シート抵抗値 (Ω/□)	1.5	1.5	1.5	1.5

表 8

	実施例		
	45	46	47
可視光透過率 (%)	68.5	68.6	67.0
可視光反射率 (%)	6.7	1.7	1.5
波長 900 mm の光の透過率 (%)	2.4	2.3	0.01
シート抵抗値 (Ω/\square)	1.5	1.5	1.5

表 9 実 施 例

	48	49	50	51	52	53	54	9	10	11	比較例
17. チタニア層	30	1	30	2	30	30	30	30	30	30	30
16. SiN _x 中間層	1	18	17	20	20	20	20	20	20	18	17
15. Ag-1at%Pd層	20	1	1	1	3	4	5	—	—	—	—
14. SiN _x 中間層	1	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57
13. チタニア層	1	1	1	2	3	4	5	—	—	—	—
12. SiN _x 中間層	1	23	19	26	26	26	26	26	26	23	19
11. Ag-1at%Pd層	26	1	1	2	3	4	5	—	—	—	—
10. SiN _x 中間層	1	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54
9. チタニア層	54	1	1	2	3	4	5	—	—	—	—
8. SiN _x 中間層	1	24	19	26	26	26	26	26	26	24	19
7. Ag-1at%Pd層	26	1	1	2	3	4	5	—	—	—	—
6. SiN _x 中間層	1	57	54	57	57	57	57	57	57	54	54
5. チタニア層	57	1	1	2	3	4	5	—	—	—	—
4. SiN _x 中間層	1	17	17	20	20	20	20	20	20	17	17
3. Ag-1at%Pd層	20	1	1	2	3	4	5	—	—	—	—
2. SiN _x 中間層	1	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
1. チタニア層	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
可視光透過率 (%)	43.8	49.5	55.6	43.8	44.0	44.0	44.0	28.4	34	39.4	—
可視光反射率 (%)	7.8	7.2	7	7.8	8.0	8.1	8.1	6.8	6.7	6.5	—
シート抵抗値 (Ω/\square)	0.5	0.7	0.9	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.7	0.9

表 10

	実施例				比較例	
	55	56	57	12	13	14
可視光透過率 (%)	44	49.5	55.6	28.4	34	39.4
可視光反射率 (%)	2.5	2.2	2	1.8	1.7	1.5
波長 900 nm の光の透過率 (%)	0.0	0.0	0.28	0.0	0.0	0.3
シート抵抗値 (Ω/□)	0.5	0.7	0.9	0.5	0.7	0.9

表 11 (層の厚さの単位: nm)

	実 施 例				
	58	59	60	61	62
5. チタニア層	33	33	33	33	33
4. SiN _x 中間層	2.0	3.0	2.0	2.5	3.0
3. Ag-1 at%Pd層	14	14	14	14	14
2. SiN _x 中間層	-	-	2.0	2.5	3.0
1. 第1(TiO ₂)層	33	33	33	33	33
可視光透過率(%)	83.3	83.3	84.8	84.9	84.7
可視光反射率(%)	4.8	4.8	4.8	4.7	4.8
シート抵抗値(Ω/□)	5.0	4.9	5.1	5.1	5
放熱率	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06

表1.2 (層の厚さの単位: nm)

	比較例15	比較例16
5. チタニア層	33	31.5
4. Ti層	—	1.5
3. Ag-1 at%Pd層	14	14
2. SiN _x 中間層	—	—
1. 第1(TiO ₂)層	33	33
可視光透過率 (%)	79.8	81.6
可視光反射率 (%)	5.6	5.1
シート抵抗値 (Ω/□)	520	4.9
放熱率	8.2	0.06

表 13 (その1)

(層の厚さの単位: nm)

	実施例					
	63	64	65	66	67	68
5. チタニア層	33	33	33	33	33	33
4. GZO中間層	0.5	1	1.5	2	2.5	3
3. Ag-1at%Pd層	14	14	14	14	14	14
2. GZO中間層	-	-	-	-	0.5	1
1. チタニア層	33	31	31	30	33	33
可視光透過率 (%)	83.1	83.0	83.2	83.3	83.2	83.2
可視光反射率 (%)	4.8	4.8	4.9	4.9	4.9	4.8
シート抵抗値 (Ω/\square)	5.0	5.0	5.0	5.0	4.9	5.0
放熱率	0.06	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05
						0.06

表 13 (その2)

(層の厚さの単位: nm)

	実 施 例						比較例1
	73	74	75	76	77	78	
5. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33
4. GZO中間層	0.5	1	1.5	2	2.5	3	5
3. Ag-1at%Pd層	14	14	14	14	14	14	14
2. GZO中間層	0.5	1	1.5	2	2.5	3	5
1. チタニア層	33	31	31	30	33	33	33
可視光透過率(%)	84.7	84.7	84.8	84.7	84.8	84.9	85.0
可視光反射率(%)	4.9	4.8	4.9	5.0	4.9	4.9	5.0
シート抵抗値(Ω/□)	5.0	5.0	5.0	5.0	4.9	4.9	4.8
透光率	0.06	0.05	0.05	0.06	0.06	0.05	0.06

表 14 (その1)
(層の厚さの単位: nm)

		実施例											
		64	66	68	81	82	83	84	85	86	87	88	89
5. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
4. GZO中間層	1	2	3	4	5	6	8	10	12.5	15	17.5	20	
3. Ag-1at%Pd層	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	
2. GZO中間層	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
鉛筆ひつかき直	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
構層体	A-64	A-66	A-68	A-81	A-82	A-83	A-84	A-85	A-86	A-87	A-88	A-89	

表 14 (その2)
(層の厚さの単位: nm)

	70	72	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	比 較 例		
														実	施	例
5. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
4. GZO中間層	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3. Ag-1at%Pd層	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
2. GZO中間層	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	13	13	—
1. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
鉛筆ひっかき値	HB	HB	HB	B												
種層体	A-70	A-72	A-90	A-91	A-92	A-93	A-94	A-95	A-96	A-97	A-98	A-99	A-100	A-100	B-1	

表 15 (その1) (層の厚さの単位: nm)

	9 チタニア層	実施例									
		101	102	103	104	105	106	107	108	109	111
8. GZO中間層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
7. Ag-1at%Pd層	-	-	-	-	-	-	1	3	-	-	1
6. GZO中間層	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
5. チタニア層	-	-	-	1	1	3	-	-	1	3	-
4. GZO中間層	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66
3. Ag-1at%Pd層	-	1	3	-	-	-	-	-	-	-	1
2. GZO中間層	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
1. チタニア層	1	3	-	-	-	-	-	-	1	3	-
可視光透過率(%)	69.3	69.4	69.7	70.0	69.4	69.6	69.5	69.5	71.0	71.3	72
可視光反射率(%)	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.3	6.2	6.3	6.2	6.2	6.2
シート抵抗値(Ω/□)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
放熱率	0.04	0.05	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03

表 15 (その2) (層の厚さの単位: nm)

	実 施 例								比較例 6		
	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	
9. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
8. GZO中間層	3	—	1	3	0.5	1	2	3	5	—	
7. Ag-t%Pd層	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	
6. GZO中間層	—	—	1	3	0.5	1	2	3	5	—	
5. チタニア層	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	
4. GZO中間層	3	1	3	—	0.5	1	2	3	5	—	
3. Ag-t%Pd層	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	
2. GZO中間層	—	1	3	—	0.5	1	2	3	5	—	
1. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	
可視光透過率 (%)	72	71.2	71.4	71.2	71.9	74.8	74.9	75.3	75.1	75.3	68.0
可視光反射率 (%)	6.3	6.1	6.2	6.2	6.3	6.2	6.2	6.3	6.4	6.5	6.2
シート電荷値 (Ω/□)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.4	2.4	2.5
放熱率	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04

表 16 (層の厚さの単位: nm)

	実 施 例					比較例1
	122	123	124	125	126	
5. チタニア層	33	33	33	33	33	33
4. NbO _x 中間層	—	—	—	—	—	—
3. Ag-1 at%Pd層	14	14	14	14	14	14
2. NbO _x 中間層	0.5	1	2	3	4	—
1. チタニア層	33	33	33	33	33	33
可視光透過率 (%)	82.8	82.7	83.2	82.9	82.9	81.4
可視光反射率 (%)	4.9	4.9	4.9	5.0	5.0	5.0
シート抵抗値 (Ω/□)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
放射率	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.06

表 17 (層の厚さの単位: nm)

	実 施 例				比熱 λ 1
	127	128	129	130	
5. チタニア層	33	33	33	33	33
4. IT0中間層	—	—	—	—	—
3. Ag-1at%Pd層	14	14	14	14	14
2. IT0中間層	1	1.5	2	3	4
1. 第1(TiO ₂)層	33	33	33	33	33
可視光透過率 (%)	82.8	82.9	83.1	83	83.1
可視光反射率 (%)	4.9	4.9	4.9	5.0	5.0
シート抵抗値 (Ω/\square)	5.0	5.0	5.0	4.9	5.0
放熱率	0.06	0.06	0.06	0.05	0.06

請求の範囲

1. 基体上に、チタン酸化物層と、金属層と、チタン酸化物層とが、この順に交互に $2n+1$ (n は正の整数) 層積層された積層体であって、チタン酸化物層と金属層との層間の少なくとも 1 つに波長 550 nm での屈折率が 2.4 未満の中間層が介設されている積層体。
2. 各チタン酸化物層の波長 550 nm での屈折率が 2.4 以上である請求項 1 に記載の積層体。
3. 中間層が、酸化物、窒化物、酸窒化物、炭化物およびホウ化物から選ばれる少なくとも 1 種からなる層である請求項 1 または 2 に記載の積層体。
4. 中間層の厚さが、0.1 ~ 30 nm である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の積層体。
5. 金属層が、銀、銅および金から選ばれる少なくとも 1 種の金属を含有する層である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の積層体。
6. シート抵抗値が $0.5 \sim 3.5 \Omega/\square$ 、可視光透過率が 40% 以上、かつ可視光反射率が 10% 以下である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の積層体。
7. 前記積層体に低反射性能を有する樹脂フィルムをさらに積層してなる請求項 1 ~ 6 に記載の積層体。
8. 前記積層体に近赤外遮蔽性能を有する樹脂フィルムをさらに積層してなる請求項 1 ~ 7 に記載の積層体。
9. 可視光反射率が 3% 以下である請求項 5 ~ 8 のいずれかに記載の積層体。
10. 基体上に、チタン酸化物層と、金属層と、チタン酸化物層とを、この順に交互に $2n+1$ (n は正の整数) 層積層した積層体の製造方法であって、チタン酸化物層と金属層との層間の少なくとも 1 つに波長 550 nm での屈折率が 2.4 未満の中間層を介設する工程を有する積層体の製造方法。

1/21

図 1

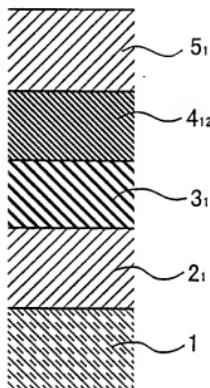
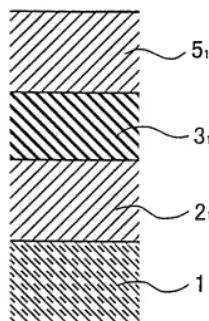


図 2



2/21

図 3

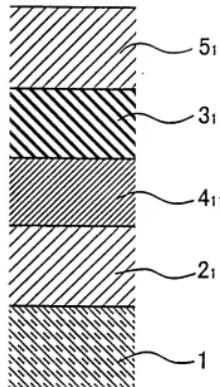
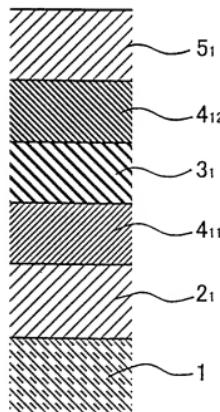


図 4



3/21

図 5

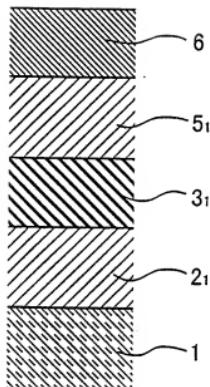
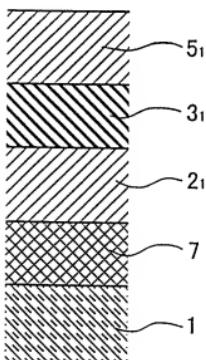


図 6



4/21

図 7

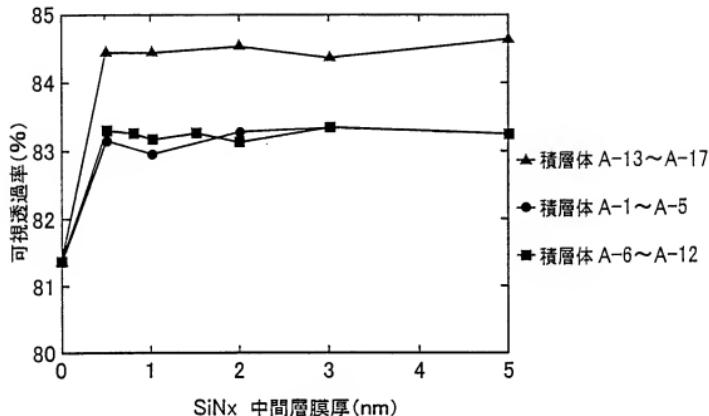
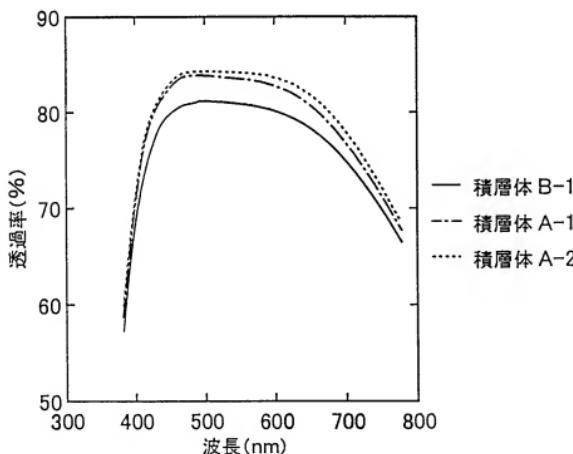


図 8



5/21

図 9

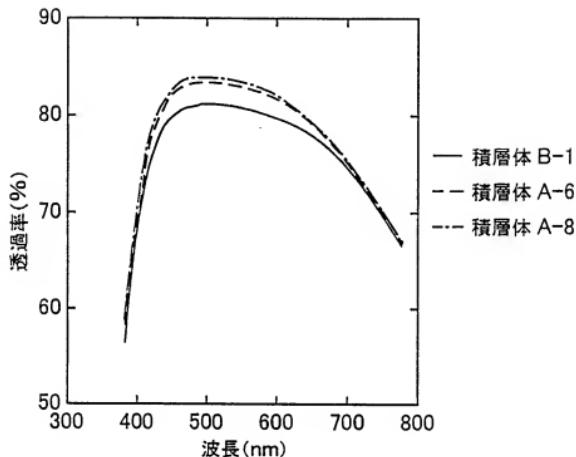


図 10

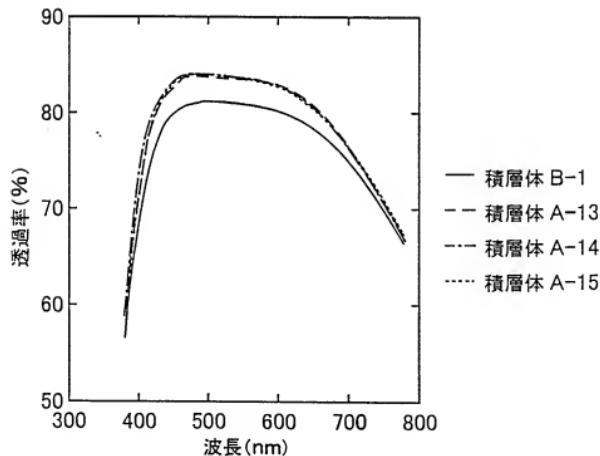


図 11

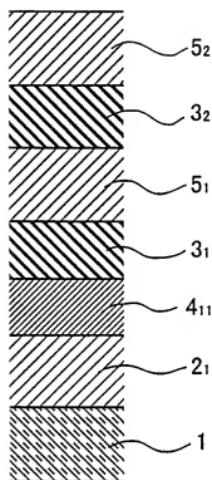
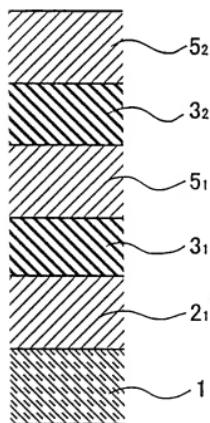


図 12



7/21

図 13

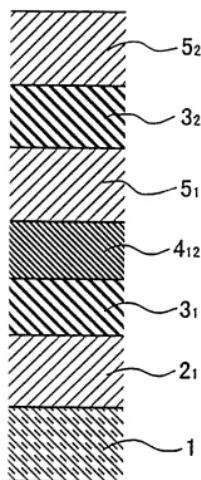


図 14

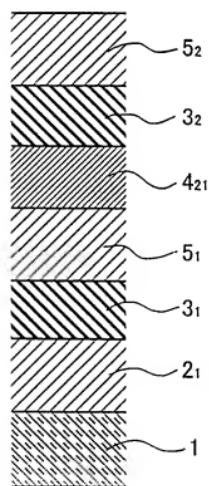


図 15

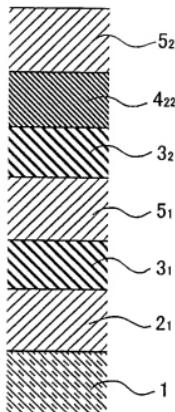
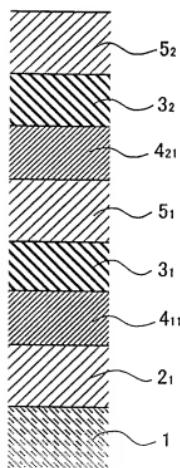


図 16



9/21

図 17

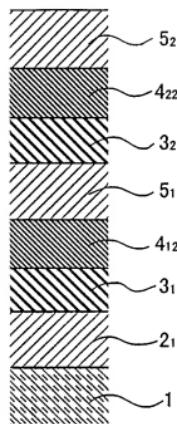
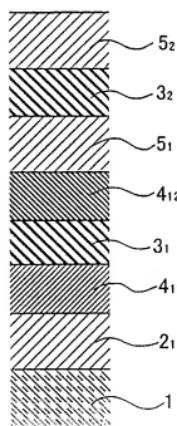


図 18



10/21

図 19

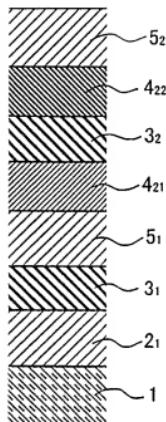


図 20

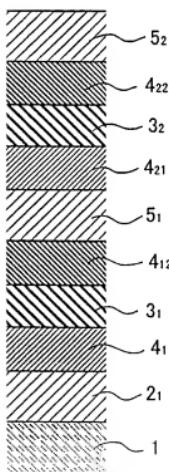


図 21

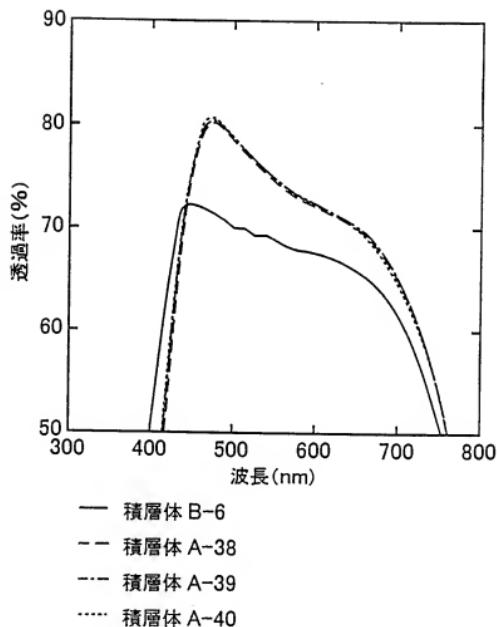


図 22

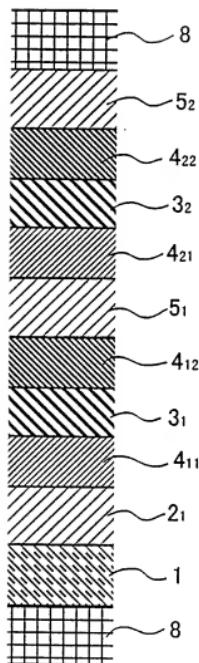


図 23

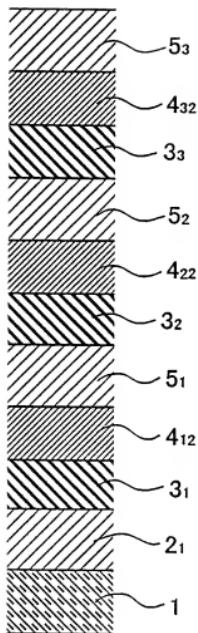


図 24

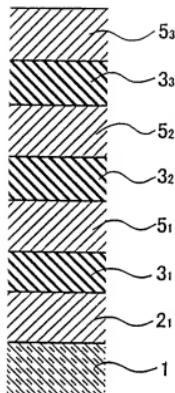


図 25

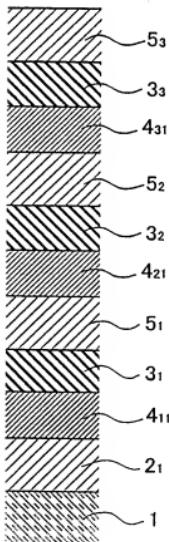


図 26

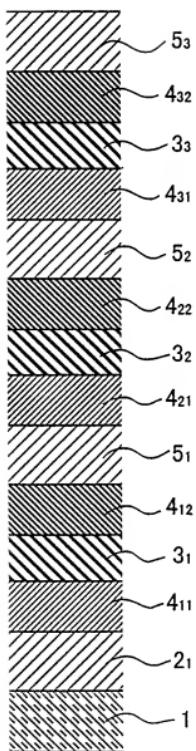


図 27

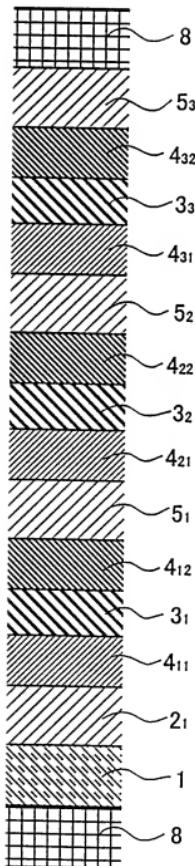


図 28

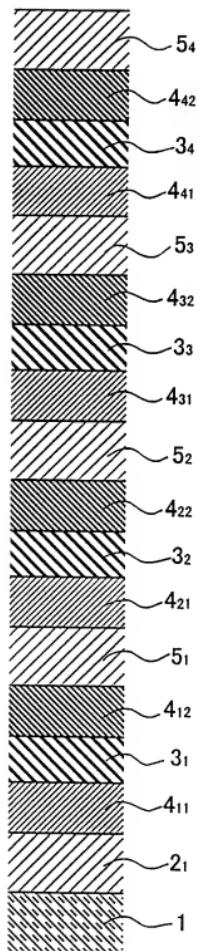


図 29

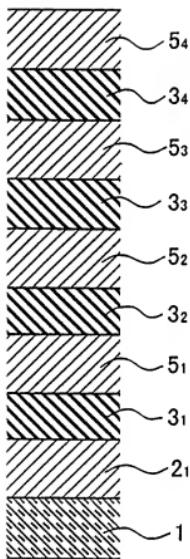


図 30

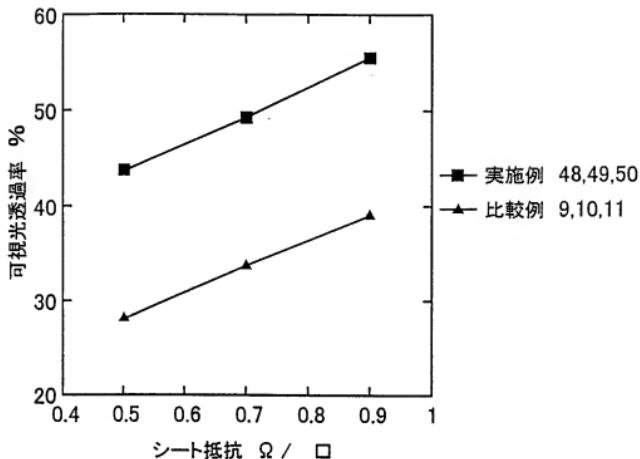


図 31

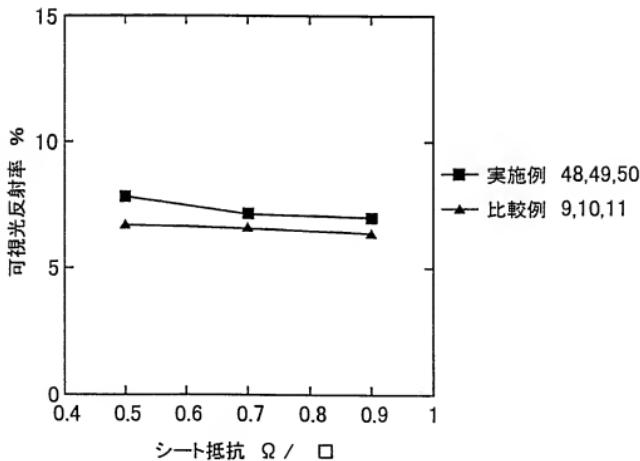
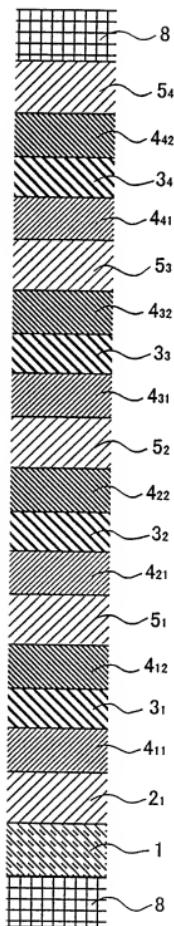


図 32



21/21

図 33

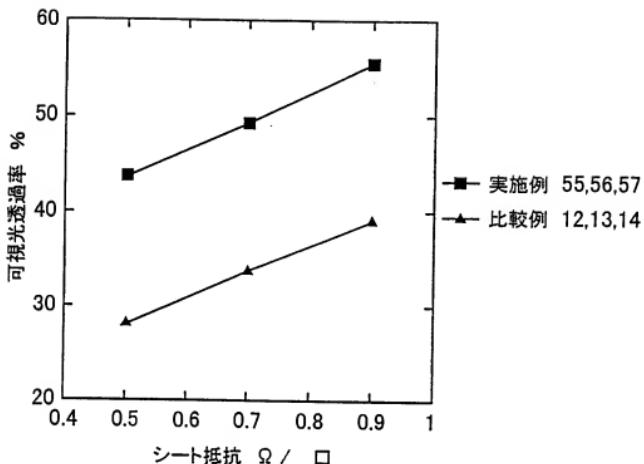
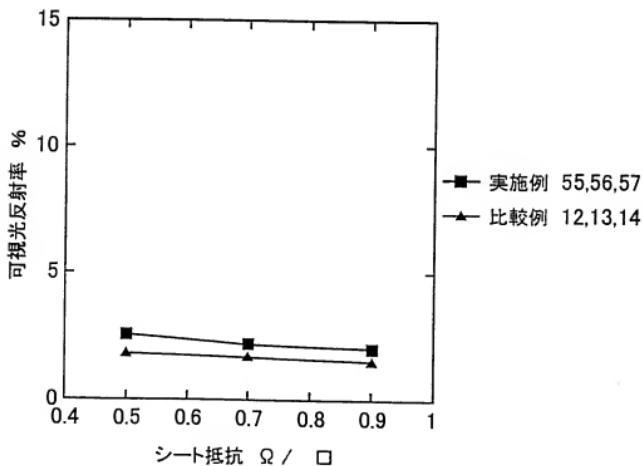


図 34



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07344

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B32B9/04, 15/04, 7/02 103

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B32B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1999	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 1-128829, A (Nippon Sheet Glass Company, Limited), 22 May, 1989 (22.05.89), Claims (Family: none)	1-10
A	JP, 7-199812, A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.), 04 August, 1995 (04.08.95), Claims (Family: none)	1-10
A	JP, 7-138048, A (Nissan Motor Co., Ltd.), 30 May, 1995 (30.05.95), Claims (Family: none)	1-10
A	JP, 7-43524, A (Central Glass Co., Ltd.), 14 February, 1995 (14.02.95), Claims (Family: none)	1-10
A	JP, 3-178430, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 02 August, 1991 (02.08.91), Claims (Family: none)	1-10
A	JP, 1-249330, A (Nippon Sheet Glass Company, Limited), 04 October, 1989 (04.10.89),	1-10

<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input type="checkbox"/>	See patent family annex.
* "A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 23 March, 2000 (23.03.00)	Date of mailing of the international search report 04 April, 2000 (04.04.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07344

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Claims (Family: none)	
A	JP, 55-11803, A (Teijin Limited), 28 January, 1980 (28.01.80), Claims (Family: none)	1-10
A	JP, 54-127990, A (Teijin Limited), 04 October, 1979 (04.10.79), Claims (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 B32B9/04, 15/04, 7/02 103

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 B32B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1999年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 1-128829, A (日本板硝子株式会社) 22. 5月. 1989 (22. 05. 89), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	J P, 7-199812, A (凸版印刷株式会社) 4. 8月. 19 95 (04. 08. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	J P, 7-138048, A (日産自動車株式会社) 30. 5月. 1995 (30. 05. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	J P, 7-43524, A (セントラル硝子株式会社) 14. 2	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 23. 03. 00	国際調査報告の発送日 04.04.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中島 康子 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3473

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
	月. 1995 (14. 02. 95) , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	
A	J P, 3-178430, A (旭硝子株式会社) 2. 8月. 1991 (02. 08. 91) , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	J P, 1-249330, A (日本板硝子株式会社) 4. 10月. 1989 (04. 10. 89) , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	J P, 55-11803, A (帝人株式会社) 28. 1月. 1980 (28. 01. 80) , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	J P, 54-127990, A (帝人株式会社) 4. 10月. 1979 (04. 10. 79) , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10